

# Study on the Preparation and Shear Thinning Properties of Non-Newtonian Fluid Mold Flux

Kaixuan Zhang<sup>1</sup>, Zhipeng Yuan<sup>2</sup>, Shuidong Ma<sup>3</sup>, Bin Xu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tangshan Key Laboratory of Special Metallurgy and Material Manufacture, College of Continuing Education, North China University of Science and Technology, Tangshan Hebei

<sup>2</sup>Hebei Province High Quality Steel Continuous Casting Engineering Technology Research Center, Key Laboratory for Advanced Metallurgy Technology, College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan Hebei

<sup>3</sup>College of Continuing Education, North China University of Science and Technology, Tangshan Hebei

Email: zhangkaixuan0502@163.com

Received: Oct. 31<sup>st</sup>, 2019; accepted: Nov. 14<sup>th</sup>, 2019; published: Nov. 21<sup>st</sup>, 2019

---

## Abstract

Most traditional mold fluxes are Newtonian fluids, and their constant viscosity has certain limitations in continuous casting. A new non-Newtonian fluid mold flux with shear-thinning behavior is required to satisfy the mold-flux performance requirements for high-speed continuous casting. The addition of a certain amount of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to a CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-based mold flux can result in a shear-thinning property. In this paper, the preparation of non-Newtonian fluid mold flux and the detection of the microstructure of the mold flux were studied, and the reason for the shear thinning property was tried to be explained in a deeper level.

## Keywords

Mold Flux, Non-Newtonian Fluid, Viscosity, Shear-Thinning, Degree of Polymerization

---

# 非牛顿流体保护渣的制备与剪切变稀性质研究

张凯璇<sup>1</sup>, 袁志鹏<sup>2</sup>, 马水东<sup>3</sup>, 徐彬<sup>3</sup>

<sup>1</sup>华北理工大学继续教育学院, 唐山市特种冶金及材料制备重点实验室, 河北 唐山

<sup>2</sup>华北理工大学冶金与能源学院, 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北省高品质钢连铸工程技术研究中心, 河北 唐山

<sup>3</sup>华北理工大学继续教育学院, 河北 唐山

## 摘要

传统保护渣一般属于牛顿流体, 其黏度往往是一个恒定的值, 在连铸生产中具有一定的局限性。为了满足高速连铸对保护渣性能的需求, 急需研制一种具有剪切变稀性质的非牛顿流体保护渣。研究发现, 通过向CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系保护渣中加入一定含量的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可以使保护渣产生一种剪切变稀特性。本文从非牛顿流体保护渣的制备和保护渣微结构的检测分析两个角度开展了研究, 尝试从更深层次解释产生这种剪切变稀性质的原因。

## 关键词

保护渣, 非牛顿流体, 黏度, 剪切变稀, 分子聚合度

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

结晶器保护渣在连铸生产过程中扮演着至关重要的角色, 而其流变特性则直接关系到铸坯质量的好坏, 因此越来越多的科研工作者开始致力于研究保护渣的流变特性。传统保护渣大多属于牛顿流体, 其黏度往往是一个恒定的值, 在连铸生产中具有一定的局限性。随着高速连铸对保护渣性能要求地不断提高, 急需研制一种具有剪切变稀特性的非牛顿流体保护渣。

剪切变稀特性, 顾名思义, 就是一种能够随着剪切速率的增大, 黏度逐渐降低的特性, 它属于一种非牛顿流体特性[1]。具有剪切变稀特性的非牛顿流体保护渣不仅能在钢液面表面区域具有相对较高的粘度, 从而降低卷渣的几率; 还能在结晶器弯月面及以下区域保持相对较低的黏度, 促进润滑, 改善传热, 降低粘结漏钢的频率[2] [3] [4] [5]。因此, 尽快研制出这种非牛顿流体保护渣就显得极为重要。

日本的科研人员[6]最早研制了这种新型保护渣, 他们通过向传统的基础保护渣中充入氮气或者加入硼酸添加剂等方法使保护渣产生剪切变稀特性, 并分析了这种新型保护渣的流变特性和微观结构。

北京科技大学的吴铿等人[7]研究发现传统保护渣在不改变其成分含量的前提下属于牛顿流体, 其黏度基本不随剪切速率的变化而改变, 同时经进一步研究得出熔渣的本构方程, 以判断冶金熔体是否为非牛顿流体。

可以看出, 国内外的一些研究工作人员已经对非牛顿流体保护渣进行了研究, 但都还没有形成一种比较系统、完善的生产制备体系, 以及深入、完整的研究。

本研究通过向CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系传统保护渣中加入适宜含量的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末制备具有剪切变稀特性的非牛顿流体保护渣, 并采用X射线光电子能谱对非牛顿流体保护渣的微结构进行了检测分析, 发现其剪切变稀性质的强弱与保护渣分子聚合度的大小密切相关。

## 2. 实验部分

### 2.1. 基础保护渣的制备

首先, 将 CaO、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O 以化学试剂分析纯(99.7%)形式按一定比例混合, 并在 1573 K 下恒温 30 min。然后, 将制备好的保护渣试样倒在冷钢板上, 得到具有玻璃相的保护渣。最后, 对保护渣试样进行破碎和研磨, 获得粒度全部为 200 目以下的保护渣粉末。将制备出的 CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 系基础保护渣定义为空白-1 试样。

### 2.2. 非牛顿流体保护渣的制备

向制备好的空白-1 试样中分别加入 8%, 10%, 13%, 18%的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (分析纯), 并混合均匀。用上述同样的方法制备保护渣, 根据保护渣中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的递增, 依次将其定义为 B-2、B-3、B-4、B-5 试样。同样, 向空白-1 试样中分别加入 0.4%、0.8%、1.2%、2.5%的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 并依次定义为 N-6, N-7, N-8, N-9 试样。采用 X 射线荧光光谱分析法对其进行化学成分的检测, 具体测试结果如表 1 所示。

**Table 1.** Main chemical composition of the mold flux sample after pre-melted (wt.%)

**表 1.** 预熔后保护渣试样主要化学成分(wt.%)

试样	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
空白-1	38.66	35.13	3.84	3.26	10.70	8.41	—	—
B-2	36.40	33.07	3.62	3.07	10.06	7.92	5.86	—
B-3	35.75	32.49	3.55	3.01	9.90	7.78	7.52	—
B-4	34.91	31.72	3.47	2.94	9.66	7.59	9.71	—
B-5	33.31	30.27	3.31	2.81	9.22	7.25	13.83	—
N-6	38.56	35.04	3.83	3.25	10.67	8.38	—	0.27
N-7	38.42	34.92	3.82	3.24	10.64	8.35	—	0.61
N-8	38.34	34.84	3.81	3.23	10.61	8.34	—	0.83
N-9	38.00	34.53	3.77	3.20	10.52	8.26	—	1.72

从表 1 中可以看出, 在制备出的保护渣试样中含有的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量均低于其加入量, 说明在制备过程中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 成分略有亏损。下面研究结果均以该成分含量为准。

### 2.3. 剪切变稀性质的检测

采用 RTW-13 型熔体物性综合测试仪(如图 1 所示)对试样 1~9 进行不同转速(50、100、150、200 r/min)下的黏度测试。



**Figure 1.** RTW-13 rotational type viscometer

**图 1.** RTW-13 型熔体物性综合测试仪

测定保护渣试样的黏度由式(1)表示:

$$\eta = \frac{H_1 - H_2}{8\pi^2 n(l_1 - l_2)} \cdot \left( \frac{1}{r_{\text{内}}^2} - \frac{1}{r_{\text{外}}^2} \right) \quad (1)$$

式中,  $H_1$ 、 $H_2$  为扭矩, N·cm;  $\eta$  为黏度, Pa·s;  $l_1$ 、 $l_2$  为刚玉管长度, cm;  $r_{\text{内}}$  为柱体的内径, cm;  $r_{\text{外}}$  为柱体的外径, cm;  $n$  为周期,  $s^{-1}$ 。

根据试验要求每改变一次转速设定一次试验参数, 采用旋转法浸入熔体(一般转子是圆柱体)的方式测定黏度, 即在每一个转速下让测头在静止的坩锅中平稳转动的方法测定保护渣的黏度。

## 2.4. X 射线光电谱(XPS)检测

XPS 能够对待测的固体样本表面进行定性、定量地分析, 同时也能对其结构进行科学地鉴定。本实验采用的是 ESCALAB 250Xi 型 XPS 分析仪, 所用的 X 射线源为 XR6, 束斑为 500  $\mu\text{m}$ , 实验过程采用的是标准的电荷中和系统。工作原理基于光电效应。每个电子都有其自身的电子结合能, 当 X 射线照射到样品表面时, 样品表面的电子会吸收一部分能量, 当吸收的能量超过其电子结合能时, 核心电子就会从表面逸出, 而电子结合能可由基于光电过程的 Einstein 方程[8]求出:

$$h\nu = E_b + E_k \quad (2)$$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3)$$

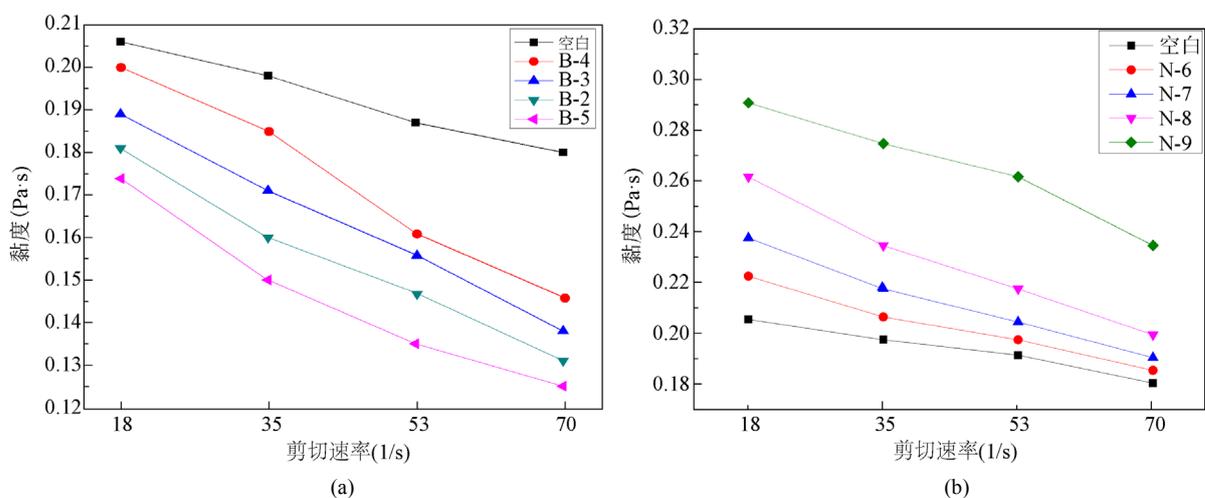
$$\text{求出: } E_b = h\nu - \frac{1}{2}mv^2 \quad (4)$$

式(2)中,  $h\nu$  为光子能量;  $E_b$  为电子结合能;  $E_k$  为光电子动能。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 剪切变稀特性的分析

对试样 1~9 分别在 50、100、150、200 r/min 转速, 对应剪切速率( $r'$ )为 18, 35, 53, 70 1/s 下测定其黏度值, 并绘制  $\eta-r'$  曲线, 如图 2 所示:



**Figure 2.** (a) Schematic diagram of the viscosity change of B-based mold flux sample with shear rate change; (b) Schematic diagram of the viscosity change of N-based mold flux sample with shear rate change

**图 2.** (a) 含 B 系保护渣试样随剪切速率变化黏度变化示意图; (b) 含 N 系保护渣试样随剪切速率变化黏度变化示意图

由图 2 可知, 保护渣试样随着剪切速率的增加, 其黏度均有逐渐降低的趋势, 即具有剪切变稀的性质, 但可以明显看出空白-1 试样剪切变稀的性质最弱, 含  $B_2O_3$  保护渣试样的剪切变稀性质最强, 含  $Si_3N_4$  试样次之。同时, B-2、B-3、B-4、B-5 试样的平均黏度值普遍低于空白-1 试样, 而 N-6、N-7、N-8、N-9 试样的平均黏度值普遍高于空白-1 试样。

为定量描述保护渣剪切变稀性质的强弱, 本文专门引入“剪切变稀率”这一物理量对其进行判断。剪切变稀率即为在相同剪切速率变化范围内保护渣黏度降低的比率。保护渣试样具有的剪切变稀率越大, 其剪切变稀性质越强; 具有的剪切变稀率越小, 其剪切变稀性质越弱[9]。具体计算方法如式(5)所示。

$$N = \frac{\eta_{\max} - \eta_{\min}}{\Delta r'} \quad (5)$$

式中,  $N$  为剪切变稀率;  $\eta_{\max}$  为低剪切速率下的黏度值, Pa·s;  $\eta_{\min}$  为高剪切速率下的黏度值, Pa·s;  $\Delta r'$  为剪切速率的变化值。

根据以上方法可具体计算出每种保护渣试样的剪切变稀率, 具体结果如表 2 所示。

**Table 2.** The shear thinning ratio of mold flux

**表 2.** 保护渣剪切变稀率

试样编号	空白-1	B-2	B-3	B-4	B-5	N-6	N-7	N-8	N-9
剪切变稀率	0.00050	0.00096	0.00098	0.00104	0.00094	0.00071	0.00090	0.00119	0.00107

由表 2 可以看出, 空白-1 试样的剪切变稀率最小, 为 0.00050; 含 B 系保护渣中, B-4 试样的剪切变稀率最大, 为 0.00104; 含 N 系保护渣中, N-8 试样的剪切变稀率最大, 为 0.00119。

此外, B-4 试样在低剪切速率, 即  $r' = 18$  1/s 时, 其黏度值与空白-1 试样基本相同; 在高剪切速率, 即  $r' = 70$  1/s 时, 其黏度值明显低于空白-1 试样, 可促进润滑, 降低粘结漏钢的频率。而 N-8 试样在低剪切速率, 即  $r' = 18$  1/s 时, 其黏度值明显高于空白-1 试样, 能有效防止卷渣, 提高铸坯质量; 在高剪切速率, 即  $r' = 70$  1/s 时, 其黏度值与空白-1 试样基本相同。

### 3.2. XPS 定量分析

连铸保护渣属于硅酸盐熔体, 对其结构的研究, 可以从硅与氧的结合方式为起点。根据鲍林规则, 硅离子的配位数是 4, 每一个硅离子存在于 4 个氧离子的包围之中, 构成硅氧四面体  $SiO_4^{4-}$ , 这种四面体是保护渣构造中的基本单位。本文采用 XPS 对保护渣的这种结构进行分析, 是为了定量研究硅酸盐网络结构中硼、氮分别与非桥氧离子之间的关系。在目前的研究分析中, XPS 定量分析是通过比较峰值面积得出的[10]。

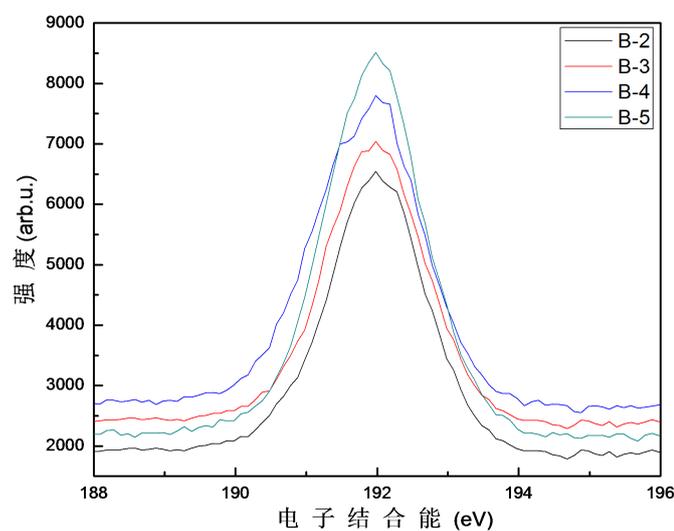
#### 3.2.1. 含 B 保护渣 XPS 分析

采用 XPS 对试样 B-2、B-3、B-4、B-5 中的硼元素和氧元素分别进行扫描分析, 测试结果如图 3 所示。

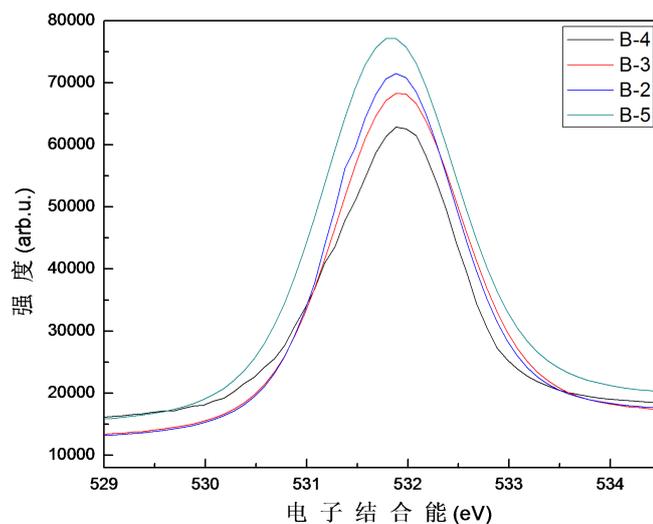
从图 3 可以看出, B 1s 的峰值主要出现在 192 eV, O 1s 的峰值主要出现在 531.8 eV, 其中 B 1s 代表的是保护渣中含有的 B 原子的浓度, 而 O 1s 代表的是保护渣结构中含有的非桥氧的数量。另外, 随着渣中  $B_2O_3$  含量的增加, B 1s 与 O 1s 对应的峰值逐渐向右移动, 这主要是因为保护渣硅酸盐体系中的部分非桥氧与引入的硼相结合, 导致硼与非桥氧的结合能增强。

从图 3 中还可以看出, 随着  $B_2O_3$  含量的增加, 保护渣中的 B 元素逐渐增加, 但是渣中的非桥氧(O 1s)含量却是先减少后增加。说明在此过程中, 当  $B_2O_3$  含量在 0%~9.71%变化时,  $B_2O_3$  在保护渣中大多数以

分子聚合度较高的结构形式存在。这主要是因为渣中的碱金属氧化物  $\text{Na}_2\text{O}$  对 O 原子的控制能力相对最弱, 极易提供自由 O 原子, 而 B 原子与 O 原子的结合能力最强, 所以在渣中游离的自由 O 原子会优先与 B 原子相结合, 使得硅酸盐网络结构更加紧密, 断裂程度下降, 保护渣体系中的非桥氧数量降低, 分子链中的重复单元数增加, 分子聚合度增大。而当渣中  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量在 9.71%~13.83% 变化时, 此时  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量超过了  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量(9.66%), 保护渣中含量最多的  $\text{CaO}$  作为网络外体氧化物开始发挥作用, 发生解聚反应, 导致硅酸盐网络结构的断裂程度增加, 保护渣体系中的非桥氧数量增加, 分子链中的重复单元数减小, 分子聚合度降低[11]。结果是当  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量在 9.71% 时, 保护渣体系的分子聚合度最高, 具有的剪切变稀性质最强。



(a)



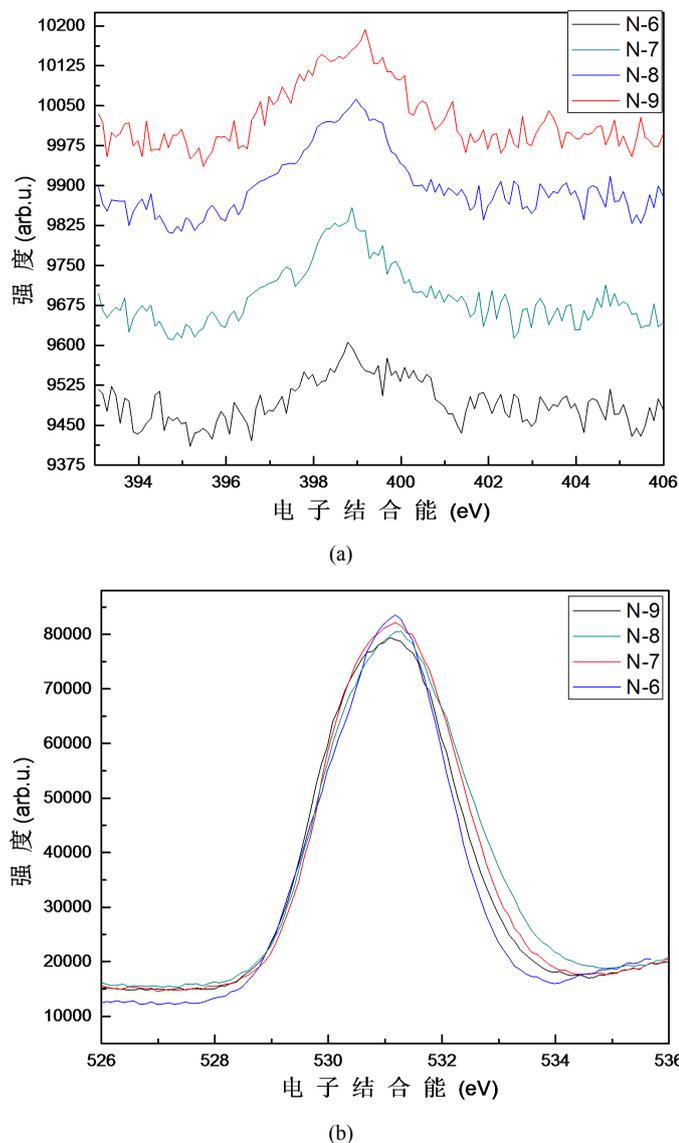
(b)

**Figure 3.** (a) Schematic diagram of XPS peak value of B 1s with different content of  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; (b) Schematic diagram of XPS peak value of O 1s with different content of  $\text{B}_2\text{O}_3$

**图 3.** (a) 随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的不同 B 1s 的 XPS 峰值变化示意图; (b) 随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的不同 O 1s 的 XPS 峰值变化示意图

### 3.2.2. 含 N 保护渣 XPS 分析

采用 XPS 对试样 N-6、N-7、N-8、N-9 中的氮元素和氧元素分别进行扫描分析，测试结果如图 4 所示。



**Figure 4.** (a) The schematic diagram of peak value change of N 1s with different nitrogen content in silicate network structure; (b) The schematic diagram of peak value change of O 1s with different nitrogen content in silicate network structure

**图 4.** (a) 随着硅酸盐网络结构中氮元素含量的不同 N 1s 的峰值变化示意图; (b) 随着硅酸盐网络结构中氮元素含量的不同 O 1s 的峰值变化示意图

从图 4 中可以看出 N 1s 的峰值主要出现在 399 eV，O 1s 的峰值主要出现在 531.2 eV，其中 N 1s 代表的是保护渣中含有的 N 原子的浓度。随着保护渣中氮含量的增加，N 1s 的谱峰面积逐渐增加，峰的位置逐渐靠右移动，而 O 1s 的谱峰面积逐渐降低，这说明随着  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的不断加入，保护渣中的氮元素逐渐

增加,而渣中非桥氧的数量逐渐降低。这主要是因为在此过程中渣中的一部分非桥氧被保护渣中引入的三价氮所取代,导致硅酸盐网络结构中键的数量增加(因为每一个三价氮都与三个 $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ 四面体结构相连接),从而使保护渣硅酸盐体系更加紧密,断裂程度下降,保护渣体系中的非桥氧数量降低,分子链中的重复单元数增加,分子聚合度增大[12]。

值得注意的是,随着渣中N含量的增加,保护渣的分子聚合度逐渐增大,但其剪切变稀率却是先增大后减小,这主要是因为当分子聚合度增大到一定程度之后反而会制约剪切变稀性质的强弱。经研究发现,当分子聚合度在0.73~1.01范围变化时,非牛顿流体保护渣剪切变稀性质的强弱与分子聚合度的大小呈正相关关系[13],很显然,N-9试样的分子聚合度已经超过了这一范围。

#### 4. 结论

1) 实验研究发现,B-4试样在低剪切速率下的黏度值与空白试样基本相同,在高剪切速率下的黏度值明显低于空白试样,可促进润滑,降低粘结漏钢的频率;而N-8试样正好与之相反,在低剪切速率下的黏度值明显高于空白试样,可有效防止卷渣,提高铸坯质量,在高剪切速率下的黏度值与空白试样相当。因此,B-4、N-8试样即为高速连铸所需的具有剪切变稀性质的非牛顿流体保护渣。

2) 采用XPS检测技术分别对含B保护渣试样和含N保护渣试样进行了检测分析。结果发现,当 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量为9.71%时,保护渣体系的分子聚合度最高,具有的剪切变稀性质最强。对于含N保护渣,随着渣中 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 含量的增加,保护渣的分子聚合度逐渐增大,但具有的剪切变稀性质却是先增强后减弱,这主要是因为N-9试样的分子聚合度高于某一特定范围(0.73~1.01)从而制约了剪切变稀性质的增强。

#### 基金项目

国家自然科学基金(51774141);河北省研究生创新资助项目(CXZZBS2019141)。

#### 参考文献

- [1] 毛红霞,白晨光,邱贵宝,等.非牛顿冶金熔渣流变特性的研究进展[J].重庆大学学报(自然科学版),2005,28(6):52-55.
- [2] Shin, S.H., Yoon, D.W., Cho, J.W., et al. (2015) Controlling Shear Thinning Property of Lime Silica Based Mold Flux System with Borate Additive at 1623K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **425**, 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2015.05.032>
- [3] Shin, S.H., Cho, J.W. and Kim, S.H. (2014) Shear Thinning Behavior of Calcium Silicate Based Mold Fluxes at 1623K. *Journal of the American Ceramic Society*, **97**, 3263-3269. <https://doi.org/10.1111/jace.13149>
- [4] 王洪兴,刘治国.板坯连铸机粘结漏钢分析与预防措施[J].中国冶金,2011,21(9):30-35.
- [5] 季德静.SS400钢薄板坯连铸生产典型漏钢原因分析和控制[J].中国冶金,2015,25(1):41-44.
- [6] Watanabe, K., Tsutsumi, K., Suzuki, M., et al. (2014) Development of New Mold Flux for Continuous Casting Based on Non-Newtonian Fluid Properties. *ISIJ International*, **54**, 865-871. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.865>
- [7] 顾颜,刘润藻,吴铿,等.高速连铸结晶器保护渣流变特性的研究[J].特殊钢,2004,25(1):18-20.
- [8] Takeda, O., Okawara, T. and Sato, Y. (2012) Development of a New Viscometer Based on Rotating Crucible Method and Viscosity Measurement of  $\text{SiO}_2$ -CaO- $\text{CaF}_2$  System. *ISIJ International*, **52**, 1544-1549. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1544>
- [9] 朱立光,袁志鹏,许莹,等.非牛顿流体保护渣剪切变稀特性分析[J].炼钢,2017,33(3):25-30.
- [10] King, H. and Sohn, I. (2014) Role of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the Viscosity and Structure in the CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ -Based System. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **45**, 86-95. <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9953-2>
- [11] 袁志鹏.非牛顿流体连铸结晶器保护渣的研究[D]:[硕士学位论文].唐山:华北理工大学,2017:42-45.
- [12] Das, T. (2000) Oxynitride Glasses: An Overview. *Bulletin of Materials Science*, **23**, 499-507. <https://doi.org/10.1007/BF02903891>
- [13] Shin, S.H., Cho, J.K., 刘青.不同结晶器保护渣的剪切变稀行为[J].连铸,2016,41(4):69-78.